

ВИДАЛЕННЯ РОЗЧИНЕНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ІЗ ПРИРОДНИХ ВОД МЕТОДОМ ПОСИЛЕНОЇ РЕАГЕНТНОЇ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

З метою збільшення ефективності процесу водоочищення пропонується ультрафільтраційне очищення природних вод з попереднім осадженням розчинених органічних речовин синтетичними флокулянтами. Введення флокулянтів забезпечує менший ступінь забруднення мембран і відповідно меншу зміну об'ємного потоку крізь мембрани з часом.

Вступ

Видалення органічних речовин при одержанні питної води з відкритих та підземних джерел водопостачання - одне з найважливіших завдань сучасної технології водопідготовки. Відомо, що основну частину органічних речовин природних вод становлять гумінові речовини (ГР) у формі гумінових (ГК) та фульвокислот (ФК). Вони обумовлюють забарвлення природних вод, а також значно погіршують якість питної води через утворення в процесі хлорування великої кількості токсичних хлорорганічних сполук, що мають кумулятивну та канцерогенну дію.

Технологічні процеси, які зазвичай використовують для вилучення розчинених органічних сполук (коагуляція, флокуляція, сорбція на активованому вугіллі), не можуть достатньою мірою забезпечити їх глибоке видалення з природної води. Крім того, прийняття нових законодавчих актів у галузі водопідготовки, а також погіршення якості природних вод під дією техногенних факторів потребують розробки нових та вдосконалення вже діючих технологій очищення природних вод.

Протягом останніх років баромембранні процеси стали розглядатися як основа альтернативних технологій при підготовці води для комунально-побутових та промислових потреб, оскільки вони дають змогу суттєво поліпшити якість питної води, є екологічними та енергозберігаючими. Але широке впровадження мембранних технологій у водопідготовку ускладнюється проблемою забруднення мембран внаслідок їх контакту з ГР.

Одним із способів, які запобігають утворенню осаду макромолекул чи часток на поверхні мембрани, є введення флокулянтів з метою збільшення розмірів часток, які легше видалити з поверхні [1]. Збільшення розмірів часток дає також можливість проводити процес очищення води на більш широкопористих мембранах, що сприяє зростанню об'ємного потоку.

Тому з метою збільшення ефективності процесу водоочищення пропонується ультрафільтраційне очищення природних вод з попереднім осадженням розчинених органічних речовин синтетичними флокулянтами.

Матеріали та методи

Мембрани. У роботі було використано промислові ультрафільтраційні ацетатцелюлозні мембрани марок УАМ-200 та УАМ-300 (фірми «ВЛАДІПОР», м. Володимир, Росія) із межею молекулярно-масового затримання 20 000 та 30 000 Да відповідно. Ультрафільтрацію в проточному режимі проводили з використанням плоскокамерної модульної установки, що складалася з 2 мембранних елементів. Робоча поверхня мембран кожного елементу - $1,2 \cdot 10^{-2}$ м². Загальна площа мембран - $2,4 \cdot 10^{-2}$ м²; лінійна швидкість потоку над мембраною - 1 м/с. Перед розділенням модельних розчинів мембрани попередньо усаджували фільтруванням деіонізованої води при робочому тиску 0,1 МПа до встановлення постійного об'ємного потоку, який не змінювався протягом 2 годин.

Флокулянти. У роботі було використано такі флокулянти: катіонні Superflok C-573 (фірми «СУТЕС») та Magnaflok 525 (фірми «Allied Colloids») і аніонні Magnaflok 336 та Magnaflok LT 37 (фірми «Allied Colloids»). Розчини флокулянтів готували згідно з методиками, викладеними в [2-3].

Використані в роботі поліакриламідні катіонні Superflok C-573 і Magnaflok-525 (рис. 1, а) та аніонні Magnaflok-336 і Magnaflok LT 27 (рис. 1, б) флокулянти дозволені до використання Міністерством охорони здоров'я України (дозвіл № 5.08.07/186 від 03.07.95 р.). Вони являють собою розчинені у воді лінійні полімери, молекулярна маса яких коливається в межах 1 000 000 та 5 000 000 [4] і мають вигляд видовжених ланцюгів завдовжки 0,4-0,8 мкм.

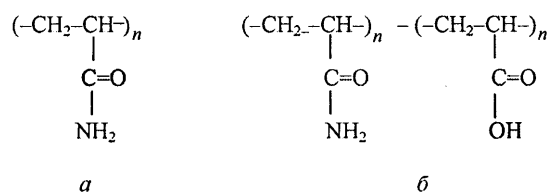


Рис. 1. Структурний фрагмент поліакриламідних флокулянтів: а - катіонного, б - аніонного [4]

Особливістю флокулянтів, використаних у роботі, є те, що вони не потребують корекції за рН до та після їх використання [2–3].

Експерименти з дослідження ультрафільтраційного вилучення ГР з попереднім введенням флокулянтів було проведено в два етапи. Перший етап включав дослідження впливу флокулянтів на процеси вилучення ГР з модельних розчинів, вміст ГК та ФК в яких відповідав їх концентрації у природній воді. На другому етапі проводилося визначення оптимальних доз флокулянтів при ультрафільтрації природної води з р. Дніпра.

Флокулянти вводили за схемою однокомпонентного або двокомпонентного дозування.

Однокомпонентне дозування:

1. Введення в пробу заданої дози катіонного флокулянта.
2. Перемішування протягом 2 хв.
3. Відстоювання протягом 10 хв.
4. Декантація надосадової рідини.
5. Ультрафільтрація.

Двокомпонентне дозування:

1. Введення в пробу катіонного флокулянта.
2. Перемішування протягом 2 хв.
3. Введення в пробу заданої дози аніонного флокулянта.
4. Перемішування протягом 2 хв.
5. Відстоювання протягом 10 хв.
6. Декантація надосадової рідини.
7. Ультрафільтрація.

Формули для розрахунків. Коефіцієнт затримання (R , %) розраховували за формулою:

$$R, \% = (1 - C_F/C_B) \cdot 100 \%,$$

де C_F – концентрація речовини у фільтраті, г/дм³; C_B – концентрація речовини у початковому розчині, г/дм³.

Ефективність видалення розчинених гумінових речовин із природних вод оцінювали за зміною біхроматного окиснення пермеата у порівнянні з вихідним розчином [2]. Концентрацію ГР у пермеаті та фільтраті вимірювали спектрофотометрично при довжині хвилі $\lambda = 254$ нм.

Об'ємний потік крізь мембрану (питому продуктивність мембрани J_V) розраховували за формулою:

$$J_V = \Delta V / (S \cdot \Delta t), \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год.},$$

де ΔV – об'єм фільтрату (м³), що пройшов крізь мембрану з площею S (м²) за час Δt (годин).

Вимірювання об'ємного потоку крізь мембрану проводили через кожні 1, 2, 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240 та 360 хвилин після початку роботи установки.

Результати та обговорення

Проведені попередньо дослідження показали, що молекули флокулянтів на 99,9 % затримуються ультрафільтраційними мембранами, які було використано в цій роботі (УАМ-200 та УАМ-300).

Вплив попередньої обробки флокулянтами на ступінь вилучення гумінових речовин із модельних розчинів методом ультрафільтрації. Як видно з рис. 2, введення у модельні розчини ГР катіонних флокулянтів Superflok C-573 і Magnaflok-525 і подальша ультрафільтрація значно поліпшували затримання ГК і дали змогу майже повністю вилучити з розчину ФК (коефіцієнт затримання ФК збільшувався з 10 до 99 % як на мембрані УАМ-200, так і на мембрані УАМ-300).

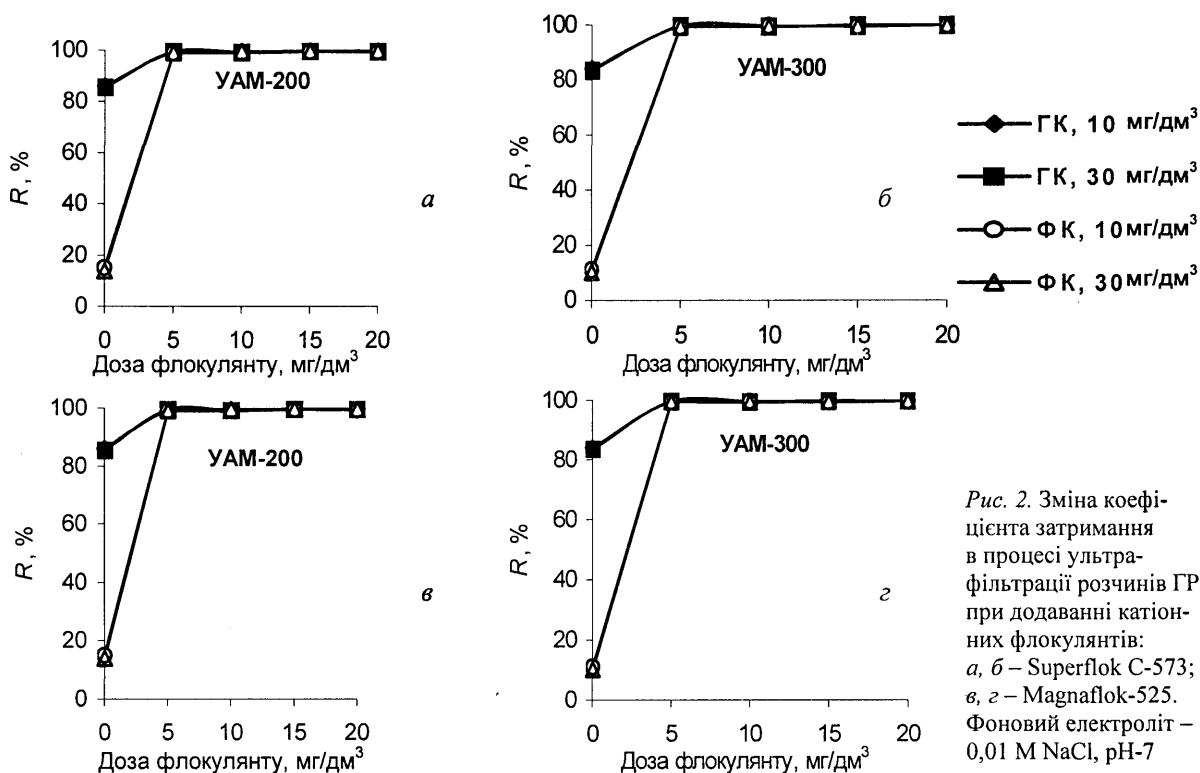


Рис. 2. Зміна коефіцієнта затримання в процесі ультрафільтрації розчинів ГР при додаванні катіонних флокулянтів: а, б – Superflok C-573; в, з – Magnaflok-525. Фоновий електроліт – 0,01 М NaCl, рН-7

Механізм дії катіонних флокулянтів проявляється в нейтралізації заряду колоїдних часток ГР за рахунок адсорбції позитивно заряджених молекул флокулянтів на їх негативно зарядженій поверхні. Порушення стабільності колоїдної системи веде до агрегації часток, що дає змогу видалити їх із води в процесі фільтрації [4].

Те, що коефіцієнт затримання ГК і ФК як на мембрані УАМ-200, так і на мембрані УАМ-300 майже однаковий, свідчить про те, що розміри утворених агрегатів є більшими за розміри пор мембран.

Вплив попередньої обробки флокулянтами на ступінь вилучення гумінових речовин з природної води за допомогою ультрафільтрації. Як показано вище, застосування катіонних флокулянтів дає змогу майже повністю видалити ГР з їх модельних розчинів. Тому наступним етапом експерименту було проведення дослідів з визначення впливу флокулянтів з подальшою ультрафільтрацією на ступінь вилучення розчиненої органічної речовини з природної води. Враховуючи, що прямо визначити концентрацію ГР у воді досить складно, ефективність дії флокулянтів оцінювали за падінням окисненості фільтрату в порівнянні з почат-

ковою водою, тобто чим нижчий вміст ГР, тим окиснюваність фільтрату менша. Досліди виконувалися у весняний період, і окисненість початкової води у середньому становила 32 мг O_2 /дм³. Флокулянти вводили за двома схемами: безпосередньо перед ультрафільтрацією на мембранах УАМ-200 чи УАМ-300 (схема 1) або після вилучення ГР на менш широкопористій мембрані УАМ-200 (у цьому випадку доза флокулянту була зменшена у порівнянні з першою схемою) і знов проводили фільтрацію крізь широкопористу мембрану УАМ-300 (схема 2).

Без застосування флокулянтів окиснюваність знижувалася лише на 7-8 % незалежно від типу мембрани (табл. 1). Беручи до уваги дослідження, проведені на модельних розчинах ГР, можна зробити висновок, що зниження окиснюваності природної води без застосування флокулянтів відбувається за рахунок вилучення ГК, а ФК проходять у фільтрат. Обробка води за схемою 1 забезпечувала падіння окиснення пермеата, ступінь якого залежав від дози флокулянту і типу мембрани (табл. 1).

При однаковому дозуванні флокулянт Superflok C-573 показав кращий результат, ніж Magnaflok-525, незалежно від типу мембрани.

Таблиця 1

Зміна окисненості дніпровської води при однокомпонентному та двокомпонентному дозуванні флокулянтів

Однокомпонентне дозування (введення тільки катіонного флокулянту)										
Схема 1 УАМ-300										
Доза флокулянту, мг/дм	Superflok C-573					Magnaflok-525				
	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Окиснюваність фільтрату, мг O_2 /дм ³	28,8	16,6	15,2	14,4	12,8	28,8	25,6	25,4	24	21,7
Зниження, %	7,8	48	52,5	55	60	7,8	19,9	20,6	25	32
УАМ-200										
Доза флокулянту, мг/дм	Superflok C-573					Magnaflok-525				
	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Окиснюваність фільтрату, мг O_2 /дм ³	29,1	11,8	11,5	10,5	7,68	29,1	19,2	17,3	16,6	16,8
Зниження, %	7,2	63	64	67	76	7,2	40	46	48	48,5
Схема 2 Окиснюваність фільтрату після першого етапу становила 29 мг O_2 /дм ³										
Доза флокулянту, мг/дм	Superflok C-573				Magnaflok-525					
	1	2	5	10	1	2	5	10		
Окисненість фільтрату, мг O_2 /дм ³	12	10,1	9,4	9	18,4	16,8	16	15,3		
Зниження після другого етапу, %	58,6	65,2	67,5	69	35,6	42	42,8	47,2		
Зниження загальне, %	62,5	68,4	70,6	71,8	36,5	47,5	50	52,2		

Продовження табл. 1

Двокомпонентне дозування (послідовне введення катіонного та аніонного флокулянту), катіонний флокулянт - Superflok C-573										
УАМ-300										
Доза флокулянту, мг/дм	Magnaflok-336					Magnaflok LT 27				
	0	0,5	1	1,5	2	0	0,5	1	1,5	2
Окиснюваність фільтрату, мг O_2 /дм ³	28,8	12,8	10,9	9,6	7,5	28,8	11,9	10,6	6,4	5
Зниження, %	7,8	60	66	70	76,6	7,8	63	67	80	84
УАМ-200										
Доза флокулянту, мг/дм	Magnaflok-336					Magnaflok LT 27				
	0	0,5	1	1,5	2	0	0,5	1	1,5	2
Окиснюваність фільтрату, мг O_2 /дм ³	29,1	11,5	10,2	8	6,1	29,1	9,6	8,6	5,2	3,2
Зниження, %	7,8	64	68	75	81	7,8	70	73	84	90

Примітка. Окиснюваність початкової води - 32 мг O_2 /дм³.

При концентрації флокулянтів катіонного типу 20 мг/дм³ (максимальна дозволена при обробці природної води [2-3]) і фільтруванні крізь мембрану УАМ-200 окиснюваність фільтрату для Superflok C-573 становила 7,68 мг O_2 /дм³ (76 % зниження), а для Magnaflok-525 - 16,8 мг O_2 /дм³ та 48,5 % відповідно, крізь мембрану УАМ-300 - 12,8 мг O_2 /дм³ (60 % зниження) та 21,7 і 32 % відповідно (рис. 3).

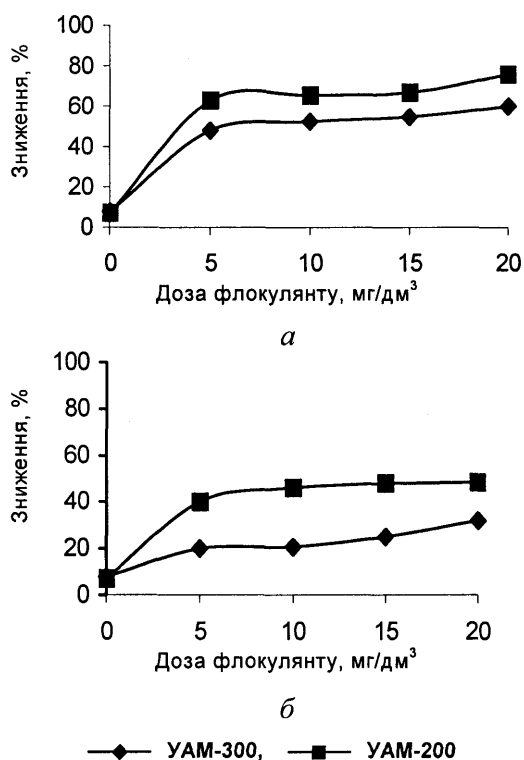


Рис. 3. Зміна окиснюваності в процесі ультрафільтрації дніпровської води при додаванні різних доз катіонного флокулянту: а - Superflok C-573, б - Magnaflok-525

Різниця у ступені ефективності дії Superflok C-573 та Magnaflok-525, імовірно, пов'язана з тим, що загальна окиснюваність природної води складається не тільки з окиснюваності ГР, а й з інших органічних низькомолекулярних речовин (частіше за все похідних бензолу та фенолу), які по-різному можуть взаємодіяти з флокулянтами.

Результати, отримані при обробці води за схемою 2, свідчать про те, що вилучення ГР відбувається в основному на другому етапі, причому за допомогою Superflok C-573, як і при першій схемі обробки, досягається більш повне вилучення розчиненої органічної речовини (див. табл. 1).

Аналізуючи дані про зміну окиснюваності пермеата при обробці води за обома схемами, можна побачити, що зниження окиснюваності майже однакове, незважаючи на те, що при застосуванні другої схеми дози флокулянтів менші. Але друга схема обробки включає більшу кількість операцій, що не завжди економічно чи технологічно доцільно. Тому оптимальним з точки зору ефективності процесу можна вважати безпосереднє введення флокулянтів перед ультрафільтрацією.

Для збільшення ступеня вилучення розчинених органічних речовин із природних вод рекомендується введення аніонних флокулянтів при зменшенні дози катіонного флокулянту [2-3]. Механізм дії аніонних флокулянтів проявляється у формуванні «мостів» - довгих ниток полімерних молекул, які зв'язують окремі молекули у великі просторові структури. Процес формування «мостів» ефективно спрягається з нейтралізацією зарядів, приводячи до швидкого формування великих пластівців, які добре агрегуються та осаджуються. Додавання в малих дозах негативно зарядженого аніоніту для збіль-

шення часток не веде до зворотного формування стійких негативно заряджених колоїдів, тому що попередньо нейтралізовані колоїдні частки встигають сформувати мікропластівці.

Тому наступним етапом нашої роботи був вибір типу та оптимальної дози аніонного флокулянту, що забезпечувало би максимальне вилучення ГР із природної води. Катіонним флокулянтом при двокомпонентному дозуванні був вибраний Superflok C-573, який показав кращий результат при однокомпонентному дозуванні концентрацією 5 мг/дм³. Експерименти показали, що при введенні аніонного флокулянту Magnaflok LT 27 досягається більший ступінь вилучення ГР, ніж при введенні Magnaflok-336 (рис. 4).

Найменша величина окиснюваності пермеата спостерігалася при фільтрації води крізь мембрану УАМ-200 та введенні у пробу 2 мг/дм³ Magnaflok LT 27 (3,2 мг О₂/дм³, 10 % від початкового). При фільтрації води крізь мембрану УАМ-300 при тій же дозі аніонного флокулянту окиснюваність фільтрату становила 5 мг О₂/дм³ (16 % від початкового). Тобто двокомпонентне дозування з подальшою ультрафільтрацією забезпечує більший ступінь вилучення ГР з природної води, ніж при однокомпонентному дозуванні.

Вплив попередньої обробки флокулянтами на продуктивність процесу при ультрафільтрації природної води. Експерименти з визначення впливу попередньої обробки флокулянтами на зміну об'ємного потоку крізь мембрану були проведені на мембранах УАМ-200 та УАМ-300 згідно зі схемою двокомпонентного дозування. Концентрація Superflok C-573 становила 5 мг/дм³, Magnaflok-336 - 2 мг/дм³. Після проведення процесу флокуляції розчини відстоювали і декантували надосадову рідину, яку потім фільтрували крізь ультрафільтраційні мембрани.

Як видно з рис. 5, об'ємний потік крізь мембрану дніпровської води, яка не була попередньо оброблена флокулянтами, зменшується більшою мірою, ніж при обробці флокулянтами, що свідчить про більше забруднення мембран у першому випадку. Зменшення продуктивності викликано адсорбцією й осадженням на поверхні мембрани розчиненої органічної речовини при фільтрації необробленої води та вірогідною адсорбцією низькомолекулярних органічних речовин, які не піддавалися флокуляції. Це збігається з результатами, отриманими К. Такатою та співробітниками [5], які вивчали зміни об'ємного потоку при коагуляції поліалюміній хлоридом та подальшій ультрафільтрації багатой на ГР природної води р. Хоккайдо.

Таким чином, дослідження показали, що введення у модельні розчини ГР катіонних флокулянтів забезпечує майже повну затримку ГК і ФК широкопористими ультрафільтраційними мембранами УАМ-200 та УАМ-300. Найбільше

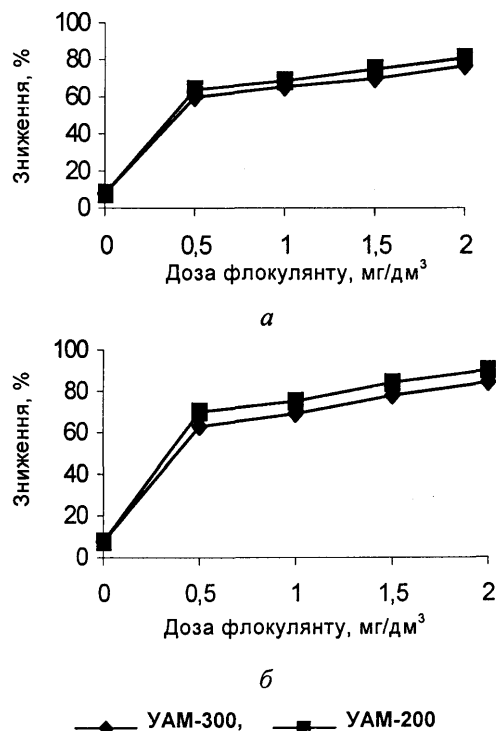


Рис. 4. Зміна окиснюваності в процесі ультрафільтрації дніпровської води при додаванні аніонних флокулянтів: а – Magnaflok-336, б – Magnaflok LT 27. Концентрація катіонного флокулянту Superflok C-573 – 5 мг/дм³

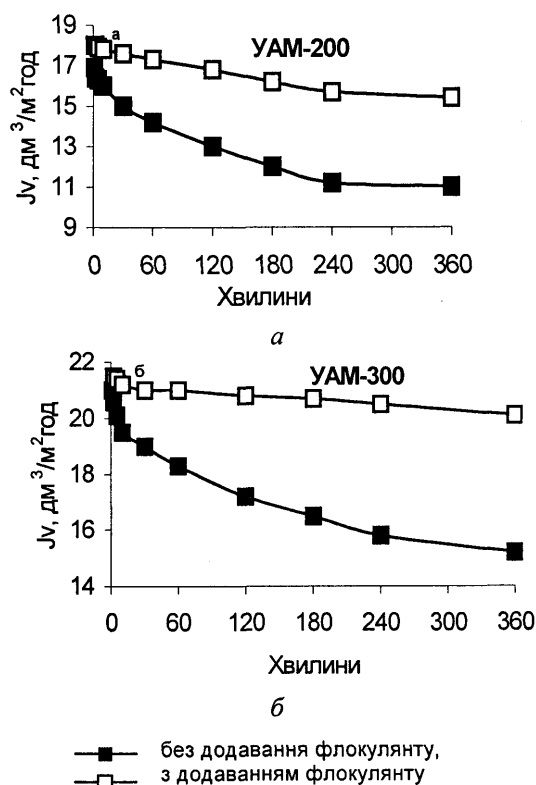


Рис. 5. Вплив попередньої обробки флокулянтами на об'ємний потік крізь мембрани: а – УАМ-200, б – УАМ-300. Концентрація Superflok C-573 – 5 мг/дм³, Magnaflok-336 – 2 мг/дм³

вилучення органічних речовин з природної води р. Дніпра було досягнуто при її двокомпонентній обробці - послідовному введенню катіонного флокулянта Superflok C-573 та аніонного

флокулянта Magnaflok LT 27. Введення флокулянтів забезпечує менший ступінь забруднення мембран і відповідно меншу зміну об'ємного потоку крізь мембрани з часом.

1. Ma H., Bowman C. N., Davis R. H. Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification // J. Membr. Sci.-2000.-Vol. 173, N 2.-P. 191-200.
2. Рекламний проспект фірми «CYTEC».- 1999.- 10 с.
3. Рекламний проспект фірми «Allied Colloids».- 1999.- 9 с.
4. Вейцер Ю. К., Мунц Д. М. Высокомолекулярные флокулянта в процессах очистки воды- М.: Стройиздат, 1975- 302 с.
5. Takata K., Yamamoto K. Removal of humic substances with laboratory shear enhanced processing membrane filtration // Desalination.- 1998.- Vol. 117, N 1-3.- P. 273-282.

A. L. Alpatova, M. T. Bryk

DISSOLVED ORGANIC MATTER REMOVAL FROM RAW WATERS BY STRONG REAGENT ULTRAFILTRATION

To intensification raw water treatment processes dissolved organic matter precipitation by synthetic flocculants prior to ultrafiltration is proposed. This operation provides lower degree of membrane fouling and correspondingly lower volume flux decrease with time.